



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C03C 17/34	A1	(11) 国際公開番号 WO98/27021 (43) 国際公開日 1998年6月25日 (25.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04672 (22) 国際出願日 1997年12月18日 (18.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/337969 1996年12月18日 (18.12.96) JP 特願平9/340904 1997年12月11日 (11.12.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHIET GLASS CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka, (JP) 日本板硝子テクノリサーチ株式会社 (NSG TECHNO-RESEARCH CO., LTD.) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 多田弘明 (TADA, Hiroaki) [JP/JP] 下田耕二 (SHIMODA, Koji) [JP/JP] 服部明彦 (HATTORI, Akihiko) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 日本板硝子テクノリサーチ株式会社内 Hyogo, (JP)		堂下和宏 (DOUSHITA, Kazuhiro) [JP/JP] 砂田 貴 (SUNADA, Takashi) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 松永孝義 (MATSUNAGA, Takayoshi) 〒104 東京都中央区八丁堀四丁目13番5号 幸ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NONFOGGING AND STAINPROOF GLASS ARTICLES (54) 発明の名称 防曇防汚ガラス物品 (57) Abstract Nonfogging and stainproof glass articles produced by laminating an alkali-barrier film and a photocatalyst film on the glass substrate in this order, with the surface of the photocatalyst film being made uneven at an arithmetic average roughness (Ra) of 1.5 to 80 nm with a mean space (Sm) of 4 to 300 nm; and nonfogging and stainproof glass articles produced by laminating an alkali-barrier film, a photocatalyst film and a layer corresponding to a monomolecular silicon oxide layer or a layer of an organosilane having in the molecule at least one member selected from the group consisting of polyalkylene oxide, alkyl, alkenyl and aryl groups or a hydrolyzate thereof on the glass substrate in this order. These articles are usable as windowpanes of automobiles or buildings, glasses or the like.		

(57) 要約

ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、および光触媒膜をその順に積層してなり、光触媒膜の表面に1.5~80nmの算術平均粗さ(Ra)および4~300nmの凹凸の平均間隔(Sm)を有する凹凸が形成されている防曇防汚ガラス物品であり、またガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、光触媒膜、ならびに酸化珪素単分子相当層またはポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含むオルガノシランもしくはその加水分解物の層をその順に積層してなる防曇防汚ガラス物品である。

上記防曇防汚ガラス物品は自動車および建築物の窓ガラスならびにメガネ等に使用できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

[illegible]

明 細 書

防曇防汚ガラス物品

利用分野

本発明は、防曇防汚ガラス物品、特に自動車、建築用の防曇防汚ガラス板およびメガネ、鏡、レンズ、ショーケースやその他の防曇防汚ガラス物品に関する。

背景技術

主に自動車および建築の分野では、古くから防曇防汚ガラス板に対する強いニーズがある。特に自動車においては、安全走行の観点から窓ガラスへの防曇防汚性付与が重要な課題になりつつある。

従来から、ガラス物品への様々な防曇防汚コーティングが検討されてきた。例えば、界面活性剤を含有した有機及び／または無機薄膜のコーティング（特開平 7-117202号、方法1）、親水性ポリマーのコーティング（特許第1344292号、方法2）または親水性有機官能基を含有する有機無機複合膜のコーティング（特開平6-220428号、方法3）等である。

また最近、光触媒として作用する酸化チタン薄膜をガラス表面に被覆した防曇防汚ガラスが提案された（例えば、（社）日本セラミックス協会発行、「セラミックス」、31、837-840（1996）。方法4）。これは、ガラスの表面の酸化チタンが紫外光を吸収し、その吸収した紫外光エネルギーにより、ガラス表面に吸着した有機物が効率よく酸化分解される結果、著しい親水性を有する清浄な表面が得られることを利用したものである。

また、前記酸化チタン薄膜をガラス表面に被覆した防曇防汚ガラスは材料的に全て無機物で構成され、機械的な強度にも優れている他、一旦汚れが付着しても光さえ当たれば、再び表面が清浄化され、親水性表面が復活する。表面が親水性を維持すれば、都会型汚れである親油性の黒い汚れが付着しにくく、また付いた汚れは降雨により、除去され易く（例えば、小松澤 俊樹、中家 俊和、「新規汚れ防止型塗料」、（株）理工出版社発行、「塗装技術」、1995年1月号、94-

99 (1995) ; 田中 正一、「汚染劣化と耐汚染性塗料技術 (工業用塗料)」、「塗装技術」、1996年10月増刊号、95-102 (1995)。)、いわゆるセルフクリーニング性を持ち、防汚材料として使用できる。

上記方法1は、初期性能には優れているものの、徐々に界面活性剤が消費されることから、寿命が短いという欠点がある。また、上記方法2は、用途によっては有効な手段であるが、自動車や建築等の比較的大きな機械的強度が要求されるガラスに適用することはできない。さらに、方法3は、防曇性能と機械的強度を両立させるために考案されたものであるが、いずれも性能面で限界がある。また、一旦汚れが付着した場合には防曇性能が著しく低下するという問題もある。また、方法4は原理的には他の方法では実現できない特徴を有しているものの、自動車および建物の内部における紫外光の強度は非常に弱いことから、実用に供する様な防曇防汚ガラス物品は今までのところ得られていない。

本発明は、自動車および建築物の窓ガラスならびにメガネ等に使用できる優れた長期防曇防汚性能を有する防曇防汚ガラス物品を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明は、ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、および光触媒膜をその順に積層してなり、光触媒膜の表面に1.5~80nmの算術平均粗さ(Ra)および4~300nmの凹凸の平均間隔(Sm)を有する凹凸が形成されている防曇防汚ガラス物品である。

また本発明は、ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、光触媒膜、ならびに酸化珪素層またはポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含むオルガノシランもしくはその加水分解物の層からなる有機物付着防止層をその順に積層してなる防曇防汚ガラス物品である。

光触媒を用いて優れた防曇防汚機能を得るためには三つの条件を同時に満足する必要がある。一つは、光触媒膜の表面に吸着した、曇りや汚れの原因となる有機物を効率よく酸化分解すること(高光触媒活性)である。二つ目は、有機物が

表面に吸着しにくいこと（吸着防止性）である。三つ目は、特に、防曇性に必要なことであるが、水滴が付着したときの見かけの接触角を小さくすること（低接触角化）である。以上の三つが満足されて初めて、長期にわたる良好な防曇防汚性能が発現できることになる。

本発明において、光触媒としては TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 GaAs 、 CdSe 、 GaAsP 、 CdS 、 SrTiO_3 、 GaP 、 In_2O_3 または MoO_3 等が用いられるが、光触媒活性の高さと化学的な安定性から、現在最も広範に用いられている光触媒は TiO_2 であり、本発明にも特に好適に使用することができる。以下代表的に酸化チタンについて説明する。

ガラス基材表面に直接に酸化チタン膜のような光触媒膜をコーティングしても、高い光触媒活性は得られない。これは、アルカリ金属を含有するガラス基材の中から熱処理の際に拡散して出てきた Na イオンのようなアルカリ金属イオンが酸化チタン膜の結晶性を低下させるからである。この酸化チタン膜の結晶性の低下を防止するために、本発明において、ガラス基材に酸化珪素膜その他のアルカリ遮断膜を設け、その上に酸化チタンからなる光触媒膜または酸化チタンを含む光触媒膜をコーティングする。光触媒膜として酸化チタンを含む膜を用いる場合は、酸化チタンの含有率が、10重量%以上であることが好ましい。酸化チタンが10重量%より少ないと、表面の光触媒活性が低くなりすぎて実用的ではない。

本発明による防曇防汚ガラスは、優れた防曇防汚性能とその持続性を有していることと機械的耐久性も良好であることから、自動車、建築およびメガネ用のガラスとして好適に使用することが可能である。

以下本発明の各構成成分について説明する。

〔アルカリ遮断膜〕

上記アルカリ遮断膜としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、および酸化セリウムからなる群より選ばれる単成分または多成分の組成からなるものが好適に使用される。これらの中で、酸化珪素（シリカ）単成分または主成分が酸化珪素である多成分のものが好ましく、酸化珪素と酸化ジルコニウムの2成分系金属酸化物であることがさらに好ましい。主成分が酸化

珪素である金属酸化物は屈折率が低くガラス板の光学的特性を大きく損なうことなく成膜を行うことができるので好ましく、酸化珪素と酸化ジルコニウムの2成分系金属酸化物では、アルカリ遮断性能が非常に高いのでさらに好ましく、酸化ジルコニウムの含有率は1重量%以上30重量%以下のものが特に好ましい。酸化ジルコニウムの含有率が1重量%より低いとアルカリ遮断性能向上効果は酸化珪素単体とあまり差がなく、30重量%より高いとアルカリ遮断性能向上効果はもはや向上しないばかりか、屈折率増大による反射率向上が起こる傾向が強くなり、ガラス板の光学的特性を制御し難くなるので好ましくない。

上記アルカリ遮断膜の厚みは、10nm以上300nm以下であることが好ましい。厚みが10nmより薄いとアルカリ遮断効果が充分でなく、また300nmより厚いと膜による干渉色が顕著に認められるようになりガラス板の光学特性を制御し難くなるので好ましくない。

上記アルカリ遮断膜は公知の方法で形成できる。例えば、ゾルゲル法（例えば、山本雄二、神谷寛一、作花済夫、窯業協会誌、90、328～333（1982））、液相析出法（例えば特公平1-59210号、特公平4-13301号）、真空成膜法（真空蒸着、スパッタリング）、焼付け法・スプレーコート（例えば特開昭53-124523号、特開昭56-96749号）、CVD法（例えば特開昭55-90441号、特開平1-201046号、特開平5-208849号）などが例示できる。

[光触媒膜]

上記アルカリ遮断膜の上にコーティングする光触媒膜の光触媒活性は膜厚に強く依存する。膜厚が薄すぎると光を十分に吸収できず、厚すぎると膜中で生じた光キャリアーが膜の外側表面まで拡散できないために、ともに触媒活性が低下する。使用条件によっても最適な膜厚は異なるが、10nm～500nmの範囲、より好ましくは50～200nmの範囲で良好な光触媒活性を発現させることができる。

本発明における酸化チタンからなる光触媒膜または酸化チタンを含む光触媒膜は通常の薄膜製造方法を利用して作製されるが、中でもゾルゲル法が好ましく適

用される。ゾルは、チタンアルコキシドまたはチタンアルコキシドと他の金属アルコキシドを同時に加水分解させて得られる。また酸化チタン微粒子を無機バインダー（チタン以外の金属のアルコキシドを含有する）中に分散させた市販の液を用いるのが簡単であり、好ましく用いられる。市販の液の例としては、「ST-K03」（石原産業株式会社製、酸化チタン含有量5重量%、無機バインダー含有量5重量%）および「CA-62」（多木化学株式会社製、酸化チタン含有量6重量%、バインダー量1.5重量%）等が挙げられる。

これらアルカリ遮断膜の上に酸化チタン系薄膜を形成した後に、緻密化や酸化チタン結晶性の向上のために、好ましくは450～650℃で10分～2時間の条件で加熱処理する。

〔光触媒膜へのフッ素ドーブ〕

さらに上記光触媒膜中に微量のフッ素原子をドーピングすることにより、さらに光触媒活性を増大させることが可能である。ドーバントとしてはトリフルオロ酢酸等が使用できる。これらトリフルオロ酢酸をはじめとするドーバントは、その後の熱処理によって分解し、原子状態のフッ素として酸化チタン結晶格子中にドーピングされる。フッ素原子の大きさは酸素原子の大きさとほぼ同じであるので、ドーピングされたフッ素原子は主に酸化チタンの酸素原子と置換された形で存在するものと考えられる。

ゾルゲル法で酸化チタン系光触媒膜を形成する場合、その原料であるチタンアルコキシドの溶液や酸化チタン微粒子分散液中に熱分解可能なフッ素化合物、例えばトリフルオロ酢酸（TFA）を添加することにより、焼成等の熱処理後の膜中にはフッ素原子が0.002～1重量%ドーブされ、さらに光触媒活性を増大させることができる。

また、真空蒸着法や化学気相蒸着（CVD）法で酸化チタン光触媒膜を形成する場合も、原料中にフッ素化合物を添加することで同様のフッ素原子ドーブが可能である。

膜中のフッ素原子ドーブ量が0.002重量%より少ないと、光触媒活性の増大効果があまり顕著でなく、また1重量%より多くても光触媒活性がもはや増大

しないので好ましくない。

一方、アルカリ遮断膜中にフッ素原子をドーピングすることによっても、熱処理により酸化チタン系膜中にフッ素原子が拡散して、同様のドーピング効果が得られる。アルカリ遮断膜中のフッ素原子ドーピング量は0.002重量%以上10重量%以下が好ましい。アルカリ遮断膜中のフッ素原子ドーピング量が0.002重量%より少ないと、光触媒層の光触媒活性の増大効果があまり顕著でなく、また10重量%より多くても光触媒層の光触媒活性がもはや増大しないので好ましくない。

アルカリ遮断膜中へのフッ素原子ドーピングは、ゾルゲル法や真空蒸着法や焼付け法やスプレーコート法やCVD法等によりアルカリ遮断膜を作成する場合には、その原料中にフッ素化合物を添加する方法が通常用いられる。また、液相析出法により酸化珪素のアルカリ遮断膜を形成する場合には、原料溶液（珪フッ化水素酸のシリカ過飽和溶液）中にフッ素が0.1～10%含まれているので、この原料溶液に特別にフッ素化合物を添加する必要はなくそのまま使用できる。

[光触媒膜表面の凹凸]

本発明において、上記アルカリ遮断膜の上にコーティングする光触媒膜の表面に、1.5～80nmの算術平均粗さ（Ra）および4～300nmの凹凸の平均間隔（Sm）を有する凹凸を形成する。これによって、水に対する接触角が小さくなり、より一層防曇性能の長期安定性が得られる。

上記のRa値が1.5nmより小さくても80nmより大きくても、防曇性能の長期安定性が低く好ましくない。またSm値が4nmより小さくても300nmより大きくてもやはり防曇性能の長期安定性が低く好ましくない。この凹凸は、さらに好ましくは、算術平均粗さ（Ra）が5～30nmでありかつ凹凸の平均間隔（Sm）が5～150nmである。この範囲で防曇性能の長期安定性がさらに良好である。ここで、Ra値、Sm値はJIS B 0601（1994）記載の方法により定義され、原子間力顕微鏡（例えば、セイコー電子株式会社製SPI3700）や電子顕微鏡（例えば、株式会社日立製作所製H-600）を用いて観察、測定した断面曲線から計算できる。

光触媒膜表面の凹凸化は、ガラス基材の表面に、凹凸表面を有するアルカリ遮

断膜を形成した後にその凹凸を損なわないように厚みの薄い光触媒膜を積層する方法、または直接光触媒膜自体を凹凸化する方法のいずれかの方法で作製することができる。

〔凹凸アルカリ遮断膜〕

酸化チタン系光触媒膜表面の凹凸化を、凹凸表面を有するアルカリ遮断膜の形成による場合には、そのアルカリ遮断膜はゾルゲル法または液相析出法により好ましく形成することができる。

ゾルゲル法による凹凸アルカリ遮断膜は、金属酸化物微粒子および加水分解・縮重合可能な有機金属化合物またはクロロシリル基含有化合物またはそれらの加水分解物を含む塗布液をガラス基材上に塗布、乾燥、および必要に応じて熱処理することにより形成される。

上記金属酸化物微粒子としては、酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化チタン（チタニア）または酸化セリウム（セリア）からなる群より選ばれる単成分の金属酸化物微粒子や、これらの混合物、およびこれらの2種以上の成分からなる複合金属酸化物微粒子が使用される。これらは、溶媒分散ゾルの形で好ましく用いられる。金属酸化物ゾルとしては、例えばシリカゾルではそれぞれ日産化学工業株式会社製の「スノーテックス-OL」、「スノーテックス-O」、「スノーテックス-OUP」、「スノーテックス-UP」や、アルミナゾルでは日産化学工業株式会社製「アルミナゾル520」、ジルコニアゾルでは日産化学工業株式会社製「ジルコニアゾルNZS-30A」、チタニアゾルでは石原産業株式会社製「チタニアゾルCS-N」、セリアゾルでは多木化学株式会社製「ニードラールU-15」などの市販水分散ゾルの他、日産化学工業株式会社製「IPA-ST」、同社製「XBA-ST」のような市販有機溶剤分散シリカゾルなどが挙げられる。

上記金属酸化物微粒子の大きさは、粒径4～300nmが好ましい。粒径が4nm未満では算術平均粗さ（Ra）が1.5nm未満となり易く、しかも凹凸の平均間隔（Sm）が4nm未満になり易いので防曇特性、防曇持続性および親水持続性の向上に効果的な凹凸を形成できず好ましくない。また粒径が300nm

を越えると算術平均粗さ (R_a) が 80 nm より大きくなり、凹凸の平均間隔 (S_m) が 300 nm を越えるので、凹凸が大きすぎて透明性が失われたり、製造工程で微粒子が沈降しやすくなるので好ましくない。\$

上記金属酸化物微粒子としては、鎖状微粒子が好ましい。鎖状形状の微粒子、通常はコロイド状の鎖状微粒子を用いることにより、表面凹凸の形状が三次元立体的に入り組んだ凹凸形状となり、防曇特性、防曇持続性および親水持続性がそれぞれ向上した表面凹凸を形成することができる。鎖状コロイドの例として、鎖状シリカゾル (日産化学工業株式会社製「スノーテックス- OU P」、「スノーテックス- UP 」) が挙げられ、これらは $10\sim 20\text{ nm}$ の直径と $40\sim 300\text{ nm}$ の長さを有する。

上記微粒子の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール等の単体または混合体が好ましく、水がさらに好ましい。

上記金属酸化物微粒子とともに凹凸アルカリ遮断膜形成用塗布液中に含ませる加水分解・縮重合可能な有機金属化合物としては、金属アルコキシド、例えば、珪素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等のメトキシド、エトキシド、プロポキシドまたはブトキシドなどが、単体あるいは混合体として好ましく用いられ、高分子量タイプのアルキルシリケート、例えばコルコート株式会社製「エチルシリケート 40」や三菱化学株式会社製「 $MS56$ 」なども用いることができる。

上記有機金属化合物加水分解物として、市販のアルコキシシラン加水分解液、例えばコルコート株式会社製「 $HAS-10$ 」、株式会社日板研究所製「セラミカ $G-91$ 」、「 $G-92-6$ 」、日本曹達株式会社製「アトロン $NSI-500$ 」などを用いることができる。

上記金属酸化物微粒子とともに凹凸アルカリ遮断膜形成用塗布液中に含ませるクロロシリル基含有化合物とは、クロロシリル基 ($-SiCl_nX_{3-n}$ 、ここで n は $1, 2$, または 3 であり、 X は水素、またはそれぞれ炭素数が $1\sim 10$ のアルキル基、アルコキシ基、またはアシロキシ基である) を分子内に少なくとも 1 個有する化合物である。その中でも、少なくとも 2 個の塩素を有する化合物が好ましく、シラン Si_nH_{2n+2} (ここで n は $1\sim 5$ の整数) 中の少なくとも 2 個の水素を塩素で置換し、他の水素を必要に応じて上記アルキル基、アルコキシ基、

またはアシロキシ基で置換したクロロシランおよびその縮重合物が好ましく、例えば、テトラクロロシラン（四塩化珪素、 SiCl_4 ）、トリクロロシラン（ SiHCl_3 ）、トリクロロモノメチルシラン（ SiCH_3Cl_3 ）、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 ）および $\text{Cl}-\text{SiCl}_2\text{O}-\text{SiCl}_3$ （ n は1～10の整数）等を挙げることができる。

上記クロロシリル基含有化合物の加水分解物も使用することができ、これらの中から、単独でまたは複数を組み合わせて使用することができるが、最も好ましいクロロシリル基含有化合物はテトラクロロシランである。クロロシリル基は反応性が非常に高く、自己縮合または基材表面と縮合反応をすることにより緻密な被膜を形成する。

上記有機金属化合物またはクロロシリル基含有化合物またはそれらの加水分解物を含む溶液の溶媒は、実質的に上記有機金属化合物またはクロロシリル基含有化合物またはそれらの加水分解物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が最も好ましく、上記有機金属化合物、クロロシリル基含有化合物、それらの加水分解物の合計を1～30重量%の濃度で含有させる。

上記有機金属化合物の加水分解には水が必要である。これは、酸性、中性の何れでも良いが、加水分解を促進するためには、触媒作用を有する塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、クエン酸、スルホン酸等で酸性にした水を用いるのが好ましい。酸の添加量は特に限定されないが、有機金属化合物に対してモル比で0.001～5が良い。前記添加酸量がモル比で0.001より少ないと、有機金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で5より多くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、好ましくない。

上記有機金属化合物の加水分解に必要な水の添加量は、有機金属化合物に対してモル比で0.1～100が良い。水添加量がモル比で0.1より少ないと、有機金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で100より多いと、液の安定性が低下する傾向になり好ましくない。

上記クロロシリル基含有化合物を用いる場合には、必ずしも水や酸の添加は必要ではない。付加的に全く水や酸を添加しなくても、溶媒中に含まれていた水分

や雰囲気中の水分などにより加水分解が進行する。また、この加水分解に伴って液中に塩酸が遊離し、さらに加水分解が進行する。しかし、付加的に水や酸を加えても何ら差し支えない。

上記微粒子の膜中の含有量は、あまり小さすぎると、微粒子を添加した効果、すなわち得られる防曇性能や防曇持続性能が充分でなく好ましくなく、逆に微粒子の含有量があまり大きすぎると、有機金属化合物やクロロシリル基含有化合物由来の金属酸化物マトリックス相が不連続になり凹凸膜が脆くなって膜の強度が低下する傾向が強くなるとともに、得られる防曇性能や防曇持続性能は飽和して実質上向上しない。従って微粒子の膜中の含有量は、金属酸化物換算で5重量%以上、80重量%以下であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上、70重量%以下であり、さらに好ましくは20重量%以上、60重量%以下である。

上記金属酸化物微粒子と、上記有機金属化合物やクロロシリル基含有化合物またはそれらの加水分解物を溶媒とともに混合し、必要に応じて水、酸触媒、および分散助剤を添加して、基材上に凹凸を形成するためのコーティング液を調製する。この時、有機金属化合物とクロロシリル基含有化合物は単独で用いても混合して用いてもどちらでも良い。

上記有機金属化合物またはクロロシリル基含有化合物を溶媒に溶かし、触媒と水を加え、10℃と溶液の沸点の間の所定の温度で5分から2日間加水分解する。そこへ金属酸化物微粒子と必要に応じ分散助剤を加えて、必要に応じさらに10℃と溶液の沸点の間の所定の温度で5分から2日間反応させ、凹凸アルカリ遮断膜形成用コーティング液を得る。なお、クロロシリル基含有化合物を用いる場合には触媒および水は特別に添加する必要はない。また金属酸化物微粒子は、上記加水分解工程の前に加えても良い。また、有機金属化合物の加水分解工程を省略するために、上記市販の有機金属化合物加水分解物溶液を用いても良い。得られたコーティング液は、その後コーティング方法に応じて適当な溶媒で希釈しても構わない。

上記コーティング液中の金属酸化物微粒子の粒径や粒子形状、有機金属化合物またはクロロシリル基含有化合物またはその加水分解物と金属酸化物微粒子の混

合比、固形分濃度などを、凹凸アルカリ遮断膜の表面粗さが所定の算術平均粗さ（ R_a ）および凹凸の平均間隔（ S_m ）を有するように、調節する。

次に、液相析出法による凹凸アルカリ遮断膜は、例えば、 $1 \sim 4 \text{ mol/L}$ 濃度の珪フッ化水素酸のシリカ過飽和水溶液に珪酸塩ガラス基材を $25 \sim 50^\circ\text{C}$ で $1 \sim 4$ 時間浸漬することにより前記水溶液中から酸化珪素が基材の表面に析出し、それと同時に前記水溶液中に分散して存在する酸化珪素微粒子が基材の表面に付着する結果、凹凸アルカリ遮断酸化珪素膜が形成される。前記シリカ過飽和珪フッ化水素酸の水溶液は、 $1 \sim 4 \text{ mol/L}$ 濃度の珪フッ化水素酸水溶液に溶解させ、さらにホウ酸を $1 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度になるように添加することにより得られる。

〔光触媒膜自体の凹凸化〕

アルカリ遮断膜の表面を凹凸化せずに、直接、酸化チタン系光触媒膜自体を凹凸化して表面凹凸形成を行なう方法としては、

（a）酸化チタン系光触媒膜成膜後にプラズマやフッ酸等を用いてエッチングを行なう方法、

（b）例えばソルゲル法で酸化チタン系光触媒膜を成膜する場合には、コーティング液中にポリエチレングリコール、ポリスチレン等の有機高分子または有機高分子微粒子を添加または分散したのち熱処理する方法、

（c）例えばソルゲル法で酸化チタン系光触媒膜を成膜する場合には、チタンアルコキシド主体のコーティング液中に、好ましくはコロイド状の金属酸化物微粒子（例えば、酸化チタン微粒子、酸化珪素微粒子、酸化アルミニウム微粒子、酸化ジルコニウム微粒子、酸化セリウム微粒子）を添加分散する方法、

（d）例えばソルゲル法で酸化チタン系光触媒膜を成膜する場合には、チタン以外の金属アルコキシド（例えば、珪素アルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド）主体のコーティング液中に好ましくはコロイド状の少なくとも酸化チタン微粒子を含む金属酸化物微粒子を添加分散する方法、

（e）例えばソルゲル法で酸化チタン膜を成膜する場合には、チタンアルコキシドまたはその加水分解物を含むコーティング液の作製時に、アルカリを添加した

り添加水量を増加させたり安定化剤を少なくする等により、チタンアルコキシドの縮重合反応を促進させ、大粒径の粒子を生成させる方法、等が挙げられる。

これら方法のうち、方法（a）は工程数が増えるのであまり好ましくなく、方法（d）は酸化チタン膜の膜質が低下して、機械的強度が低くなったり、透明性が低下したり、光触媒活性が低下したりする場合があるのであまり好ましくない。方法（b）、方法（c）および方法（d）は、比較的容易に凹凸酸化チタン膜が得られるので好ましく用いられる。上記方法（b）、方法（c）または方法

（d）で用いられる微粒子の大きさは、前記凹凸アルカリ遮断膜におけると同様な理由で、粒径4～300nmが好ましい。また金属酸化物微粒子としては、上述の鎖状微粒子が好ましい。

上記方法（c）によれば、1）全て酸化チタンからなる凹凸薄膜、2）主に酸化チタンからなるマトリックス中に他の金属酸化物微粒子が分散している凹凸薄膜、および3）主に酸化チタンからなるマトリックス中に、酸化チタン微粒子と他の金属酸化物微粒子が分散している凹凸薄膜、がそれぞれ得られる。

上記方法（d）によれば、1）酸化チタン以外の金属酸化物からなるマトリックス中に酸化チタン微粒子が分散している凹凸薄膜、および2）酸化チタン以外の金属酸化物からなるマトリックス中に酸化チタン微粒子と他の金属酸化物微粒子が分散している凹凸薄膜、がそれぞれ得られる。

〔有機物付着防止層〕

上記の光触媒凹凸膜の上に下記のような有機物付着防止層を形成させることが好ましい。

活性の高い酸化チタン膜のような光触媒膜は、紫外線照射直後には5度以下の小さな接触角を有していてかなり良好な初期防曇性能を有している。しかし、その表面に、有機物を吸着し易いため、吸着有機物量増加により経時的に防曇性能が劣化しやすい。本発明において、光触媒膜表面に SiO_x 単分子相当層（ x は1～2）を形成することが好ましく、それにより、高い光触媒活性を維持しながら、かつ、有機物の吸着が効果的に抑制され、そして防曇性の劣化が防止される。

有機物付着防止層である、 SiO_x の単分子相当層の形成は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのような珪素化合物の蒸気を光触媒表面に化学吸着させたり有機珪素化合物、例えばテトラアルコキシシランを含む液を光触媒膜表面に塗布したりした後に、酸素存在下で紫外光を照射したり加熱したりしてこれを分解することにより好適に行うことができ、その他に、真空蒸着法、LB法または液相析出法などの方法で直接に、 SiO_x の単分子相当層を形成させてもよい。また SiO_x 単分子相当層に代えて、ポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含む有機金属化合物またはその加水分解物で光触媒膜表面を被覆することにより、防汚性能が顕著に向上する。これら有機金属化合物は紫外光の照射や温度上昇など外的要因により次第に分解され最終的には SiO_x 等の金属酸化物単分子相当層を形成し防汚性能は維持される。ここで、単分子相当層とは、実質的に単分子層であって、厚み方向に分子が平均して0.5~5個配置された分子の層を指す。

上記有機金属化合物の分子内に含まれるポリアルキレンオキシド基としては、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基などが主に使用される。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素原子数が1~10の鎖状アルキル基、およびシクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が3~10の環状アルキル基が主に使用される。上記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロベニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基などの炭素原子数が1~10の基が主に使用される。上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基などが主に使用される。これらの官能基、例えばポリエチレンオキシド基を分子内に含む有機金属化合物としては、[アルコキシ(ポリエチレンオキシ)アルキル]トリアルコキシシラン、[アルコキシ(ポリエチレンオキシ)アルキル]トリクロロシランのようなオルガノシラン、および[アルコキシ(ポリエチレンオキシ)アルキル]トリアルコキシチタンのような有機チタン化合物を挙げることができる。

これら官能基は無極性または低極性であるので、汚れ付着性が低く水滴に対す

る接触角の上昇が抑えられ、すなわち防曇持続性や親水持続性が良好となり好ましい。特にポリアルキレンオキシド基を含むオルガノシランを用いて作製した上記防曇防汚物品は、防曇特性が良好で防曇持続性や親水持続性（すなわち防汚性）が特に優れており、特に好ましい。前述したように、親水持続性が高いと、防汚性が良好である。

また上記官能基は非反応性または低反応性であるので、汚れ成分と化学的結合を生じることもなく、汚れが表面に固定されることもなく、表面に付着した汚れが拭き取りなどにより簡単に除去できるので、たとえ汚れによって防曇性が消失しても簡単に防曇性を復活させることができる。

上記ポリアルキレンオキシド基を含むオルガノシランは、分子内にアルコキシ基やクロロ基を有するアルコキシシランやクロロシランであることが好ましい。アルコキシ基やクロロ基は容易に加水分解を受けて、オルガノシランが光触媒膜凹凸表面に強固に化学結合できる状態になるので、より防曇持続性の高い製品になる。前記オルガノシランの中で、ポリエチレンオキシド基を含有するアルコキシシラン、特に〔アルコキシ（ポリエチレンオキシ）アルキル〕トリアルコキシシラン、例えば〔メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル〕トリメトキシシランが最も好適である。

上記オルガノシランまたはその加水分解物を上記光触媒膜凹凸表面に結合または付着させる方法としては、前記オルガノシランまたはその加水分解物が前記凹凸表面に接触する方法なら何でも良い。例えば、前記オルガノシランまたはその加水分解物を含む液体を凹凸表面に塗布する方法（塗布法）、前記オルガノシランまたはその加水分解物を含む液体に光触媒凹凸膜形成物品を浸漬する方法（液相化学吸着法）、前記オルガノシランまたはその加水分解物の蒸気中に光触媒凹凸膜形成物品を置き吸着させる方法（気相化学吸着法）などが挙げられる。

上記方法のうち塗布法が、最も簡単でコストも低く特に好ましい。上記塗布の方法は、公知の技術を用いれば良く、特に限定されないが、スピンコーター、ロールコーター、スプレーコーター、カーテンコーター等の装置を用いる方法や、浸漬引き上げ法（ディップコーティング法）、流し塗り法（フローコーティング法）などの方法や、塗布液を含ませた布や紙を光触媒凹凸膜表面に接触させ適当

な力をかけて擦る方法（ラビング法）や、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法が用いられる。

上記オルガノシランを溶かす溶媒は、特に限定されないが、安全性やコストや作業性の観点から水、アルコール類、ケトン類が単独または混合して、好ましく用いられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどが挙げられる。

上記オルガノシランは必要に応じて加水分解させて用いる。オルガノシラン溶液に水と必要に応じて酸触媒を加え、一定温度下で一定時間加水分解を行い、必要に応じて希釈して塗布に用いる。

加水分解の条件は特に限定されないが、20～60℃の温度で3分間～50時間行うのが好ましい。温度が20℃より低かったり時間が3分間より短い場合には加水分解の促進が充分でなく、また温度が60℃より高かったり時間が50時間より長くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、また塗布液寿命が短くなるので好ましくない。

上記酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸の他、酢酸、ギ酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸が用いられる。酸の添加量は特に限定されないが、オルガノシランに対してモル比で0.0001～5が良い。添加酸量が、モル比で0.0001より少ないと、オルガノシランの加水分解の促進が充分でなく、またモル比で5より多くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、酸が過剰となり好ましくない。

加水分解のため添加する水の量は特に限定されないが、オルガノシランに対してモル比で0.1以上が良い。添加水量が、モル比で0.1より少ないと、オルガノシランの加水分解の促進が充分でなく好ましくない。

一方、例えば〔アルコキシ（ポリエチレンオキシ）アルキル〕トリクロロシランのような加水分解速度が大きい、ポリアルキレンオキシド基含有オルガノシランでは、光触媒凹凸膜表面に吸着した水分のみで十分な加水分解が進行し脱水縮合反応により表面に固定できる場合がある。この場合には、溶存水分を十分に減じた非水系溶媒を用いて塗布液を調合した方が、得られる防曇物品の耐候性や防

曇防汚性や曇持続性や親水持続性の優れたものが得られるので好ましい。非水系溶媒としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、キシレン、トルエンなどが例示できる。

塗布に用いるオルガノシラン溶液の濃度は特に限定されないが、0.001～5重量%が好ましく用いられる。濃度が0.001重量%より低いと得られる曇防汚物品に十分な曇持続性や親水持続性の向上が認め難くなり、また5重量%より高くても曇性能や防汚性能がそれ以上良くならないので経済的でなく好ましくない。

オルガノシラン溶液塗布後の光触媒凹凸膜は、20～180℃の温度で、3分間～3時間乾燥または熱処理するのが好ましい。この処理により、オルガノシランの光触媒凹凸膜表面への結合が強くなり曇防汚物品の耐久性、曇持続性および親水持続性が向上する。温度が20℃より低かったり時間が3分間より短い場合には上記効果が充分でなく好ましくない。温度が180℃より高いとオルガノシランが分解する場合があるので好ましくない。また、時間が3時間より長くても、もはや上記効果が向上しないので生産性の観点から好ましくない。

上記光触媒凹凸膜表面上にオルガノシラン単分子相当層を形成すれば、曇持続性や防汚性が向上する。このオルガノシラン層は、紫外線照射や温度上昇等の外的要因により次第に分解され最終的には SiO_x の単分子相当層となり、曇持続性や防汚性が維持される。オルガノシラン層の厚みが比較的に大きい場合であっても、オルガノシラン層の場所による厚み変動があまり大きくないことが必要であって、オルガノシラン層の外側表面には、上記光触媒膜凹凸表面と同様の凹凸、すなわち算術平均粗さ(Ra)が1.5～80nmでありかつ凹凸の平均間隔(Sm)が4～300nmである凹凸が形成されていることが好ましい。さらに好ましい凹凸は、その算術平均粗さ(Ra)が5～30nmでありかつ凹凸の平均間隔(Sm)が5～150nmである。

以上は、酸化チタン系光触媒膜の表面に、1.5～80nmの算術平均粗さ(Ra)および4～300nmの凹凸の平均間隔(Sm)を有する凹凸が形成された曇防汚物品の場合について述べたが、このような酸化チタン系光触媒凹凸膜に代えて、表面凹凸を有しない酸化チタン系光触媒膜の上に、酸化珪素層また

はポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含むオルガノシランもしくはその加水分解物の層からなる有機物付着防止層を被覆することによって、酸化チタン系光触媒膜表面への有機物の吸着を防止し、吸着有機物量増加による親水性能劣化を抑制して良好な防汚性能を維持することができる。この有機物付着防止層については酸化チタン系光触媒凹凸膜に適用した前述の有機物付着防止層をそのまま用いることができるのでその詳細は省略する。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[実施例1、比較例1]

基板として10cm角のソーダライム珪酸塩ガラス板(Na_2O 約13%、 K_2O 約0.8%含有)とこれと同じガラス板に約45nm厚みの液相成膜法による凹凸シリカ(SiO_2)膜をコーティングしたソーダライム珪酸塩ガラス板を用意した。凹凸シリカ膜のコーティング方法は、以下のようにして行なった。シリカゲルを飽和溶解させた3.9mol/Lの珪フッ化水素酸水溶液50mLを35℃に保温し、35℃の水を50mL添加して、1.95mol/Lの二酸化珪素を過飽和に含む珪フッ化水素酸の水溶液を調製した。35℃に保持したこの水溶液の浴中にソーダライム珪酸塩ガラス板を浸漬し、約2時間維持した後、浴外へ引き出した。水で洗浄、乾燥後に200℃で1時間焼成した。電子顕微鏡による分析の結果、約45nmの厚みを有するシリカ膜がガラス板上に形成されていることが確認された。原子間力顕微鏡による測定の結果、シリカ膜の表面は算術平均粗さ(Ra)が2.0nmでありかつ凹凸の平均間隔(Sm)が5nmである凹凸表面となっていたが、無処理のガラス板の表面は算術平均粗さ(Ra)が0.2nm未満でありかつ凹凸の平均間隔(Sm)は400nmである平滑表面となっていた。化学分析の結果、上記シリカ膜中には、約7重量%のフッ素原子が含まれていることが確認された。

次に、ディッピング（ゾルゲル）法による酸化チタン薄膜のコーティング法について説明する。85.6g (0.3mol) のチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) に攪拌しながら60.3g (0.6mol) のアセチルアセトン (AcAc) をビュレットを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌して安定な $\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{OiPr})_2$ 錯体溶液を得た（母液）。この母液をエタノールで3.3倍に希釈してコーティング溶液とした。ソーダライム珪酸塩ガラス基板と上記凹凸シリカ膜付きソーダライム珪酸塩ガラス基板をコーティング液中に浸漬後、4.6cm/分の引き上げ速度で膜を形成させ、500℃で30分間焼成を行なった。

得られたサンプルをそれぞれサンプルA（ガラス基板／酸化チタン膜）、およびサンプルB（ガラス基板／凹凸シリカ膜／フッ素原子ドーブ酸化チタン膜）とする。X線回折による分析の結果、サンプルAの酸化チタン膜は非晶質であるのに対して、サンプルBの酸化チタン膜はアナタース型結晶であることが確認された。またサンプルBの酸化チタン膜には、凹凸シリカ膜から拡散してきたと推定されるフッ素が約0.1重量%ドーブされていることがラザフォード・バックスキヤタリング法により確認された。そしてサンプルAおよびBの酸化チタン薄膜の厚みはともに、約50nmであった。また原子間力顕微鏡による測定の結果、サンプルBの酸化チタン膜の表面は算術平均粗さ (Ra) が2.0nmでありかつ凹凸の平均間隔 (Sm) が5nmである凹凸表面となっていたが、サンプルAの酸化チタン膜の表面は算術平均粗さ (Ra) が0.2nm未満でありかつ凹凸の平均間隔 (Sm) は400nmである平滑表面となっていた。

このサンプルAおよびBの酸化チタン膜の表面に以下に述べる方法で、 SiO_x 単分子層膜を形成させた。80℃に保温された真空デシケータ中にサンプルA、Bをセットした後、200μLの1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロクサン (TMCTS) を注射器で注入した。その状態で30分保持してから、100℃に昇温し、デシケータ中を真空引きしながら30分間加熱することにより未反応のTMCTSを除去した。この方法により、酸化チタン膜上にTMCTSの単分子膜を形成させた。さらに、500W高圧水銀灯を用いて、8cmの距離から1時間光照射することにより、TMCTS膜を酸化して、 SiO_x の単分

子相当膜に変換した。このようにしてサンプルA'（ガラス基板／酸化チタン膜／SiO_x単分子相当膜、比較例1）、およびサンプルB'（ガラス基板／凹凸シリカ膜／フッ素原子ドーブ酸化チタン膜／SiO_x単分子相当膜、実施例1）が得られる。

このサンプルA'，およびB'を紫外線が当たらず、人が絶えず出入りする部屋の室内に放置し続け、その表面が汚れて防曇性が低下する程度を、呼気を吹きかけたときの曇り程度により評価した（呼気テスト）。すなわち表面を清浄にした直後のサンプルは呼気を吹きかけても曇りを生じないが、室内放置により大気中の汚れ成分がサンプル表面に吸着して呼気テストにより曇りようになる。室内放置を始めてから曇りが生じ始めるまでの時間（防曇維持時間）を防曇持続性の指標とした。この値が大きい程防曇持続性が高いといえる。さらに、室内放置により呼気テストで曇りが生じたサンプルに再度0.8mW/cm²の強度の紫外線（360～370nm）を連続して照射し、呼気テストにより曇りが生じなくなるまでに要する紫外線照射時間（防曇回復時間）を防曇回復性の指標とした。なお、0.8mW/cm²の紫外線（360～370nm）照射強度は、冬季、曇天、正午で北緯35°の戸外の地面での太陽光からの紫外線（360～370nm）照射強度の2～5倍に相当する。この防曇回復時間が小さい程防曇回復性が高いといえる。24時間以上の防曇持続性と2時間以内の防曇回復性を満足することが多くの用途において要求される。さらに一般的には、防曇維持時間を防曇回復時間で除した値、すなわち、

$$\text{[防曇維持時間]} / \text{[防曇回復時間]}$$

の値が40以上のものが防曇ガラス物品として好適に使用することができる。

また、防汚持続性を以下の屋外暴露試験によって行った。

兵庫県伊丹市で屋外に試験ガラス板を垂直に設置して、雨水が試験ガラス板表面を流れ落ちる軒下垂直面を模した環境下で、6カ月間暴露試験を行い、試験後のガラス板の汚染状態評価を、下記表1の基準による目視評価にて行った。

【表 1】

評価	汚染状態
◎	ほとんど汚れが気にならない
○	若干汚れており、薄く筋状汚れが見える
△	汚れており、筋状汚れが目立つ
×	汚れが著しく、筋状汚れがかなり目立つ

サンプルA'、B'の各種評価結果を表2に示す。サンプルA'（比較例1）は良好な防曇防汚持続性を有するものの、防曇回復性が劣っている。これに対して、サンプルB'（実施例1）は良好な防曇持続性を有すると同時に防曇回復性が著しく改善されていることが明らかである。

また、サンプルA'（比較例1）は防汚性が低いのに対して、サンプルB'（実施例1）は良好な防汚性を有していることが明らかである。

【実施例 2】

エチルシリケートの加水分解縮重合液（商品名：HAS-10、コルコート株式会社製）11.8重量部と直径が10～20nmで長さが40～300nmの鎖状シリカコロイド（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、固形分15重量%）13.3重量部と2-プロパノール74.9重量部を室温で混合し、これを2-プロパノールで3重量倍に希釈して、室温で2時間攪拌することにより、凹凸シリカ膜形成用コーティング液を得た。10cm角のソーダライム珪酸塩ガラス基板を、前記凹凸形成用コーティング液に浸漬し、20cm/minの速度で引き上げて塗布した。このガラス基板を100℃で30分間乾燥させ、さらに250℃で30分乾燥後、500℃オープン内で1時間熱処理することにより、厚み100nmのシリカ凹凸膜が形成されたガラス基板を得た。

上記シリカ凹凸膜が形成されたガラス板について、算術平均粗さ（Ra）およ

び凹凸の平均間隔 (S_m) を原子間力顕微鏡 (セイコー電子株式会社製「SPI 3700」) を利用して求めたところ、 $R_a = 7 \text{ nm}$ 、 $S_m = 20 \text{ nm}$ であった。

次に、フッ素原子ドーブ酸化チタン膜の作製方法について述べる。353 mL (1.2 mol) のチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) に攪拌しながら248 mL (2.4 mol) のアセチルアセトン (AcAc) をビュレットを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌することにより安定な $\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{OiPr})_2$ 錯体溶液を得た (母液)。一方、無水エタノール1398 mL にトリフルオロ酢酸 (TFA) 0.75 g を溶解させた溶液を調製した。この溶液に先の母液を加えた後、十分に攪拌することにより、均一なフッ素原子ドーブ酸化チタン膜用コーティング溶液を得た。上記凹凸シリカ膜被覆ソーダライム珪酸塩ガラス基板を、このフッ素原子ドーブ酸化チタン膜用コーティング液中に浸漬後、32 mm/min の速度で引き上げ、室温で30分間乾燥後、さらに、500℃で30分間焼成することにより、フッ素原子が約0.38重量%ドーブされた厚み約60 nm のアナタース型酸化チタン膜を得た。酸化チタン膜表面の算術平均粗さ $R_a = 7 \text{ nm}$ 、凹凸の平均間隔 $S_m = 20 \text{ nm}$ であった。

上記酸化チタン膜の表面に実施例1と同じ方法で、 SiO_x 単分子相当膜を形成させた。このようにして得られたサンプルをC (ガラス基板/凹凸シリカ膜/フッ素原子ドーブ酸化チタン膜/ SiO_x 単分子相当膜) とする。

サンプルCの各種防曇防汚性能評価結果を表2に示す。サンプルCは、サンプルA' (比較例1) に比して防曇回復性が顕著に向上するとともに防曇持続性も良好であり、優れた防汚性を有することが明らかである。

[実施例3]

テトラメトキシシラン50重量部、2-プロパノール300重量部、1N硝酸2.5重量部、および水30重量部を加え、50℃で2時間攪拌し、さらに30℃で1日間攪拌養生して、アルカリ遮断膜用ゾル液を得た。

酸化セリウム系研磨剤で表面研磨・洗浄し、さらに純水中で超音波洗浄を行い乾燥したソーダライム珪酸塩ガラス板 (65 mm × 150 mm × 3 mm) を、上記アルカリ遮断膜用ゾル液に浸漬し、ガラス板を30 cm/min の速度で引き

上げてゾルを塗布した。その後、これを室温で数分間乾燥させ、さらに500℃で3時間熱処理し、厚み約250nmの平坦シリカ薄膜が形成されたガラス板を得た。

次に、表面に凹凸を有するフッ素原子ドーブ酸化チタン膜の作製方法について説明する。

300mLの無水エタノールを150mLずつ二分した。片方には42.6gのチタンテトライソプロポキシドと15.9gのジエタノールアミンを添加して十分に攪拌した。もう一方にはトリフルオロ酢酸(TFA)0.23gを加えて攪拌した。2つの溶液を混合攪拌した後に、2.7gの水と3gのポリエチレングリコール(分子量=2000)を加えて完全な均一溶液になるまで攪拌することにより、コーティング溶液を得た。上記の平坦シリカ膜被覆ガラス板をコーティング液中に浸漬後、4.6cm/minの速度で引き上げることにより液を塗布し室温で乾燥した。さらに、550℃で1時間焼成することにより、フッ素原子が約0.9重量%ドーブされた膜厚70nmのアナタース型酸化チタン凹凸膜を得た。

このアナタース型酸化チタン膜の表面の凹凸はポリエチレングリコールが550℃焼成時に膜から除去されることにより形成されており、算術平均粗さ(Ra)が35nmでありかつ凹凸の平均間隔(Sm)が110nmであった。さらに、実施例2で述べたのと全く同じ方法で、SiO_x単分子相当膜を形成させた。このようにして得られたサンプルをD(ガラス基板/シリカ膜/フッ素原子ドーブ凹凸酸化チタン膜/SiO_x単分子相当膜)とする。サンプルDの各種防曇防汚性能の評価結果を表2に示す。これより、サンプルDは優れた防曇防汚性能を有することが明らかである。

[実施例4]

基板としてゾルゲル法により約100nm厚の凹凸シリカ膜をコーティングした10cm角のソーダライム珪酸塩ガラスを用意した。凹凸シリカ膜のコーティング方法は、実施例2に記載の通りである。

エタノール75重量部、2-プロパノール75重量部、アセチルアセトン5重

量部、チタンテトライソプロポキシド1.3重量部、6N硝酸0.3重量部を混合し、室温で3時間攪拌し酸化チタンコーティング液を得た。この液に前記凹凸シリカ膜形成ガラス板を浸漬し20cm/minの速度で引き上げ、100℃で30分間乾燥させ、さらに250℃で30分間乾燥させた後、500℃オープン内で1時間焼成し、凹凸シリカ膜上に厚みが約15nmのアナタース型酸化チタン膜が形成されたサンプルE（ガラス基板／凹凸シリカ膜／酸化チタン膜）を作製した。表面粗さを上記原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、 $Ra=7\text{ nm}$ 、 $Sm=20\text{ nm}$ であり、酸化チタン膜成膜前と全く変化がないことがわかった。

サンプルEの各種防曇防汚性能の評価結果を表2に示す。これより、サンプルEは防曇性と防汚性が共に良好であることがわかる。

〔実施例5〕

1Lのエタノールに0.1N酢酸を1mL添加し攪拌した。このエタノールを主体とする液798gに〔メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル〕トリメトキシシラン（チッソ株式会社製「S1M6492.7」、含有率90%、分子量460～590、エチレンオキサイド単位6～9）を2g添加し30℃で1時間攪拌して塗布液を調製した。

実施例4のサンプルEを上記塗布液に浸漬し、5cm/minの速度で引き上げるにより、液を塗布した。これを120℃で30分間乾燥、熱処理し、室温まで冷やした後に純水で軽く洗浄して、ポリエチレンオキシド基を分子内に含むオルガノシラン層（厚み約4nm）を形成させた。このサンプルをサンプルF（ガラス基板／凹凸シリカ膜／酸化チタン膜／ポリエチレンオキシド基含有シラン膜）とする。なお、ポリエチレンオキシド基含有シラン膜表面の算術平均粗さ $Ra=7\text{ nm}$ 、凹凸の平均間隔 $Sm=20\text{ nm}$ であった。

サンプルFの各種防曇防汚性能の評価結果を表2に示す。サンプルFはサンプルEよりも防曇持続性が向上しており、また防曇回復性も比較例に比べて良好であることがわかる。また、良好な防汚性を有することも明らかである。

〔実施例6〕

ジルコニウムブトキシド 5 重量部をアセト酢酸エチル 1 重量部に加え、30℃で2時間攪拌した（A液）。一方別に、テトラエトキシシラン 50 重量部、2-プロパノール 1000 重量部、1 Nの硝酸 2.5 重量部、および水 50 重量部を加え、30℃で2時間攪拌した（B液）。A液とB液を混合し50℃で3時間、さらに30℃で1日間攪拌養生して、アルカリ遮断膜用ゾル液を得た。

酸化セリウム系研磨剤で表面研磨・洗浄し、さらに純水中で超音波洗浄を行い乾燥したソーダライム珪酸塩ガラス板（65mm×150mm×3mm）を、上記アルカリ遮断膜用ゾル液に浸漬し、ガラス板を10cm/minの速度で引き上げてゾルを塗布した。その後、これを室温で数分間乾燥させ、さらに500℃で3時間熱処理し、厚み約30nmの平坦で凹凸のないシリカ-ジルコニア薄膜（シリカ92重量%、ジルコニア8重量%）が形成されたガラス板を得た。

実施例2記載の方法と同じ方法でフッ素原子ドーブ酸化チタン膜およびSiO_x単分子相当膜を形成させた。このサンプルをサンプルG（ガラス基板/平坦シリカ-ジルコニア膜/フッ素原子ドーブ酸化チタン膜/SiO_x単分子相当膜）とする。酸化チタン膜中のフッ素原子ドーブ量は0.38重量%であり膜厚は約60nmであった。表面粗さを前記原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Raが0.2nm未満、Sm=420nmであり、平滑であることがわかった。

サンプルGの各種防曇防汚性能の評価結果を表2に示している。これより、サンプルGは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

[実施例7]

基板としてゾルゲル法により約250nm厚の平坦シリカ膜（アルカリ遮断膜）をコーティングした寸法65mm×150mm×3mmのソーダライム珪酸塩ガラス板を用意した。平坦シリカ膜のコーティング方法は、実施例3に記載の通りである。

85.6g（0.3mol）のチタンテトライソプロポキシドに、攪拌しながら150.8g（1.5mol）のアセチルアセトンを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌した後、エタノール710gを添加した。この液に、まず分散助剤としてエチルトリエトキシシラン4gを添加しておき、粒子粒径30

～60 nmのチタニアコロイド（商品名：チタニアソルCS-N、石原産業株式会社製、固形分30重量%）80 gをビュレットを用いて除々に滴下して約1時間攪拌して、凹凸酸化チタン膜用コーティング液とした。

上記平坦シリカ薄膜が形成されたガラス板を、上記凹凸酸化チタン膜用コーティング液に浸漬し、10 cm/minの引き上げ速度で膜を形成させ、500℃で3時間焼成を行ない、アナタース型結晶からなる厚み約100 nmの酸化チタン薄膜を得た。この酸化チタン薄膜表面の算術平均粗さ（Ra）と凹凸の平均間隔（Sm）を、原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Raが10 nm、Smが70 nmであった。このようにして得られたサンプルをサンプルH（＝ガラス基板／シリカ膜／凹凸酸化チタン膜）とする。

実施例1に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表2に示す。これより、サンプルHは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

〔実施例8〕

実施例7で作製したサンプルHの表面に、実施例2で述べたのと全く同じ方法で、SiO_x単分子相当膜を形成させた。このようにして得られたサンプルをサンプルI（＝ガラス基板／シリカ膜／凹凸酸化チタン膜／SiO_x単分子相当膜）とする。

実施例1に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表2に示す。これより、サンプルIは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

〔実施例9〕

実施例6で作製した、SiO_x単分子相当膜形成前のサンプル（ガラス基板／平坦シリカ／ジルコニア膜／フッ素原子ドーブ酸化チタン膜）表面に、実施例5で述べたのと全く同じ方法で、ポリエチレンオキシド基を分子内に含むオルガノシラン層（厚み約4 nm）を形成した。このサンプルに、500 W高圧水銀灯を用いて、8 cmの距離から24時間光照射し、オルガノシラン層を酸化して、SiO_xの単分子相当膜に変換した。このサンプルをサンプルJ（＝ガラス基板／平坦シリカ／ジルコニア膜／フッ素原子ドーブ酸化チタン膜／SiO_x単分子相

当膜)とする。このサンプル表面の算術平均粗さ(Ra)と凹凸の平均間隔(Sm)を、原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Raが0.2nm未満でありかつSmが430nmである平滑表面となっていた。

実施例1に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表2に示す。これより、サンプルJは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

[実施例10]

基板としてゾルゲル法により約80nm厚の平坦シリカ膜(アルカリ遮断膜)をコーティングした寸法65mm×150mm×3mmのソーダライム珪酸塩ガラス板を用意した。平坦シリカ膜のコーティングは、実施例3記載のアルカリ遮断用ゾルをエタノールで3重量倍希釈して得た液を用いて、実施例3記載の方法で実施した。

次に、酸化チタン膜の作製方法について述べる。353mL(1.2mol)のチタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)に攪拌しながら248mL(2.4mol)のアセチルアセトン(AcAc)をビュレットを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌することにより安定な $\text{Ti}(\text{AcAc})_2 \cdot (\text{OiPr})_2$ 錯体溶液を得た。この溶液、エタノール1398mLを加え、十分に攪拌することにより、均一な酸化チタン膜用コーティング溶液を得た。上記平坦シリカ膜被覆ソーダライム珪酸塩ガラス基板を、この酸化チタン膜用コーティング液中に浸漬後、32mm/minの速度で引き上げ、室温で30分間乾燥後、さらに、500℃で30分間焼成することにより、厚み約60nmのアナタース型酸化チタン膜を得た。

さらに、実施例2記載の方法と同じ方法で SiO_x 単分子相当膜を形成した。このサンプルをサンプルK(=ガラス基板/平坦シリカ膜/平坦酸化チタン膜/ SiO_x 単分子相当膜)とする。

サンプルKの各種防曇防汚性能の評価結果を表2に示す。これより、サンプルKは防曇性と防汚性が共に良好であることがわかる。

[実施例11]

基板としてゾルゲル法により約100nm厚の凹凸シリカ膜をコーティングした10cm角のソーダライム珪酸塩ガラスを用意した。凹凸シリカ膜のコーティング方法は、実施例2に記載の通りである。

市販の光触媒コーティング液ST-K03（石原産業株式会社製、酸化チタン微粒子含有率5重量%、無機バインダー5重量%）を、エタノールを用いて4重量倍に希釈した。この液を前記凹凸シリカ膜形成ガラス板上に、スピンコーティング法（1500rpm、10秒、液量4ml）にて成膜し、500℃で1時間熱処理して、約60nm厚みの光触媒薄膜を形成した。化学分析の結果、この光触媒薄膜は、酸化チタン約50重量%と酸化珪素約50重量%からなることを確認した。

このサンプルをサンプルL（＝ガラス基板／凹凸シリカ膜／酸化チタン酸化珪素膜）とする。このサンプル表面の算術平均粗さ（Ra）と凹凸の平均間隔（Sm）を、原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Raが5nmでありかつSmが23nmである凹凸表面となっていた。

実施例1に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表2に示す。これより、サンプルLは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

〔実施例12〕

基板としてゾルゲル法により約80nm厚の平坦シリカ膜（アルカリ遮断膜）をコーティングした寸法65mm×150mm×3mmのソーダライム珪酸塩ガラス板を用意した。平坦シリカ膜のコーティングは、実施例10記載の方法で実施した。

直径が約10nmの酸化チタン微粒子分散液（商品名：ST-K01、石原産業株式会社製、固形分10重量%、酸化チタン含有率8重量%）2.7重量部、エタノール195.3重量部、直径が10～20nmで長さが40～300nmの鎖状シリカコロイド（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、固形分15重量%）1.4重量部、市販の四塩化珪素0.6重量部を室温で1時間攪拌して、光触媒凹凸膜形成用コーティング液を得た。

上記平坦シリカ膜形成ガラス板を、20℃、30%RHの環境下で垂直に吊る

し、上端から上記光触媒凹凸膜形成用コーティング液を流しコーティングした（フローコーティング法）。このガラス板を150℃で30分間乾燥させ、400℃オープン内で2時間熱処理し、厚み約60nmの酸化チタン酸化珪素凹凸膜を形成した。

このサンプルをサンプルM（＝ガラス基板／平坦シリカ膜／酸化チタン酸化珪素凹凸膜）とする。このサンプル表面の算術平均粗さ（Ra）と凹凸の平均間隔（Sm）を、原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Raが8nmでありかつSmが23nmである凹凸表面となっていた。

実施例1に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表2に示す。これより、サンプルMは優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

〔実施例13〕

基板としてゾルゲル法により約80nm厚のフッ素原子ドーブ平坦シリカ膜をコーティングした寸法65mm×150mm×3mmのソーダライム珪酸塩ガラス板を用意した。フッ素原子ドーブ平坦シリカ膜は、以下の方法で成膜した。

テトラメトキシシラン50重量部、エタノール530重量部、2-プロパノール530重量部、1N硝酸2.5重量部、水30重量部およびトリフルオロ酢酸（TFA）1.4gを加え、50℃で2時間攪拌し、さらに30℃で1日間攪拌養生して、アルカリ遮断膜用ゾル液を得た。

酸化セリウム系研磨剤で表面研磨・洗浄し、さらに純水中で超音波洗浄を行い乾燥したソーダライム珪酸塩ガラス板（100mm×100mm×3mm）を、上記アルカリ遮断膜用ゾル液に浸漬し、ガラス板を30cm/minの速度で引き上げてゾルを塗布した。その後、これを室温で数分間乾燥させ、さらに200℃で3時間熱処理し、厚み約90nmでフッ素が約3重量%ドーブされたフッ素原子ドーブ平坦シリカ膜が形成されたガラス板を得た。

このフッ素原子ドーブ平坦シリカ膜形成ガラス板上に、実施例11記載の方法で厚み約50nmの光触媒膜（酸化チタン酸化珪素）を形成した。この光触媒膜中には、フッ素原子ドーブ平坦シリカ膜から拡散してきたと推定されるフッ素が約0.1重量%ドーブされていることがラザフォード・バックスキャタリング

法により確認された。さらにこの光触媒膜の上に、実施例 2 記載の方法で SiO_x 単分子相当層を形成した。

このサンプルをサンプル N (=ガラス基板/平坦フッ素原子ドーブシリカ膜/フッ素原子ドーブ酸化チタン酸化珪素膜/ SiO_x 単分子相当層) とする。このサンプル表面の算術平均粗さ (Ra) と凹凸の平均間隔 (Sm) を、原子間力顕微鏡を用いて求めたところ、Ra が 1.2 nm でありかつ Sm が 20 nm であった。

実施例 1 に述べたのと同じ方法で防曇防汚性能を評価した結果を表 2 に示す。これより、サンプル N は優れた防曇防汚ガラスであることが明らかである。

[比較例 2, 3]

実施例 1 で使用した 10 cm 角のソーダライム珪酸塩ガラス板を処理することなくそのままサンプル N として各種防曇防汚性能の評価し、その結果を表 2 に示している。(比較例 2)

また実施例 2 で得られたシリカ凹凸膜が形成されたガラス基板をその後の処理を行うことなく、サンプル P として各種防曇防汚性能の評価し、その結果を表 2 に示している。(比較例 3)

【表 2】

=====					
サ ン プ ル	防曇	防曇	(i) / (ii)	曝露試験後 防汚状態評価	
	維持時間	回復時間			
	(時間)	(時間)			
	(イ)	(ロ)			

実施例					
1	B'	72	0.5	144	◎
2	C	200	0.25	800	◎
3	D	180	0.3	600	◎
4	E	360	1.0	360	◎
5	F	1488	3.0	496	◎
6	G	40	0.25	160	◎
7	H	120	0.7	171	◎
8	I	220	0.8	275	◎
9	J	60	0.6	100	◎
10	K	50	0.8	63	◎
11	L	280	1.0	280	◎
12	M	320	1.0	320	◎
13	N	48	0.3	160	◎
比較例					
1	A'	10	5	2	×
2	N	20	0	—	×
3	P	300	0	—	△
=====					

産業上の利用可能性

本発明は、防曇防汚ガラス物品、特に自動車、建築用の防曇防汚ガラス板およびメガネ、鏡、レンズ、ショーケースやその他の防曇防汚ガラス物品として用いるのに適している。

請求の範囲

1. ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、および光触媒膜をその順に積層してなり、光触媒膜の表面に1.5～80nmの算術平均粗さ(Ra)および4～300nmの凹凸の平均間隔(Sm)を有する凹凸が形成されている防曇防汚ガラス物品。
2. 前記光触媒膜の上にさらに有機物付着防止層が形成されている請求の範囲1に記載の防曇防汚ガラス物品。
3. 前記有機物付着防止層は酸化珪素層、またはポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含むオルガノシランもしくはその加水分解物の層である請求の範囲2記載の防曇防汚ガラス物品。
4. 前記有機物付着防止層は、0.5～5の厚み方向平均分子層数を有する請求の範囲3記載の防曇防汚ガラス物品。
5. 前記凹凸は前記アルカリ遮断膜の表面凹凸により形成される請求の範囲1～4のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。
6. 前記凹凸は表面凹凸のないアルカリ遮断膜の上の前記光触媒膜自体が有する表面凹凸により形成される請求の範囲1～4のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。
7. 前記光触媒膜が酸化チタンを10重量%以上含む請求の範囲1～6のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。
8. 前記光触媒膜が酸化チタンからなる請求の範囲7記載の防曇防汚ガラス物品。
9. 前記光触媒膜がさらにフッ素原子を含む請求の範囲7または8に記載の防曇防汚ガラス物品。
10. 前記光触媒膜が0.002～1重量%のフッ素原子を含有する請求の範囲9に記載の防曇防汚ガラス物品。
11. 前記光触媒膜が10～500nmの厚みを有する請求の範囲1～10のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。
12. 前記アルカリ遮断膜が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸

化ジルコニウム、および酸化セリウムより選ばれる少なくとも一種の金属酸化物からなる請求の範囲 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の防曇防汚ガラス物品。

13. 前記アルカリ遮断膜が酸化珪素を主成分とする膜である請求の範囲 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の防曇防汚ガラス物品。

14. 前記アルカリ遮断膜が 10 ～ 300 nm の厚みを有する請求の範囲 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の防曇防汚ガラス物品。

15. 前記アルカリ遮断膜がフッ素原子を含有する請求の範囲 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の防曇防汚ガラス物品。

16. 前記アルカリ遮断膜が 0.002 ～ 10 重量%のフッ素を含有する請求の範囲 15 記載の防曇防汚ガラス物品。

17. ガラス基材の表面に、アルカリ遮断膜、光触媒膜、ならびに酸化珪素層またはポリアルキレンオキシド基、アルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に含むオルガノシランもしくはその加水分解物の層からなる有機物付着防止層をその順に積層してなる防曇防汚ガラス物品。

18. 前記有機物付着防止層は、0.5 ～ 5 の厚み方向平均分子層数を有する請求の範囲 16 記載の防曇防汚ガラス物品。

19. 前記ガラス物品の表面が、算術平均粗さ (Ra) が 1.5 ～ 80 nm でありかつ凹凸の平均間隔 (Sm) が 4 ～ 300 nm である凹凸を有する請求の範囲 17 または 18 記載の防曇防汚ガラス物品。

20. 前記凹凸は前記アルカリ遮断膜の表面凹凸により形成される請求の範囲 19 に記載の防曇防汚ガラス物品。

21. 前記凹凸は表面凹凸のないアルカリ遮断膜の上の前記光触媒膜自体が有する表面凹凸により形成される請求の範囲 19 に記載の防曇防汚ガラス物品。

22. 前記光触媒膜が酸化チタンを 10 重量%以上含む請求の範囲 17 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の防曇防汚ガラス物品。

23. 前記光触媒膜が酸化チタンからなる請求の範囲 21 記載の防曇防汚ガラス物品。

24. 前記光触媒膜がさらにフッ素原子を含む請求の範囲 22 または 23 に

記載の防曇防汚ガラス物品。

25. 前記光触媒膜が0.002～1重量%のフッ素原子を含有する請求の範囲24に記載の防曇防汚ガラス物品。

26. 前記光触媒膜が10～500nmの厚みを有する請求の範囲17～25のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。

27. 前記アルカリ遮断膜が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化セリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物からなる請求の範囲17～26のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。

28. 前記アルカリ遮断膜が酸化珪素を主成分とする膜である請求の範囲17～27のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。

29. 前記アルカリ遮断膜が10～300nmの厚みを有する請求の範囲17～28のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。

30. 前記アルカリ遮断膜がフッ素原子を含有する請求の範囲17～29のいずれか1項に記載の防曇防汚ガラス物品。

31. 前記アルカリ遮断膜が0.002～10重量%のフッ素原子を含有する請求の範囲30に記載の防曇防汚ガラス物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C03C17/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C03C17/00-17/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-124047, A (Nissan Motor Co., Ltd.), April 24, 1992 (24. 04. 92) (Family: none)	1-31
A	JP, 61-91042, A (Toyota Motor Corp.), May 9, 1985 (09. 05. 85) (Family: none)	1-31
A	JP, 8-313705, A (Seiko Epson Corp.), November 29, 1996 (29. 11. 96) (Family: none)	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search March 23, 1998 (23. 03. 98)		Date of mailing of the international search report March 31, 1998 (31. 03. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/04672

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C03C17/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C03C17/00~17/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926~1998年
日本国公開実用新案公報 1971~1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-124047, A (日産自動車株式会社) 24. 4月. 1992 (24. 04. 92) (ファミリーなし)	1-31
A	J P, 61-91042, A (トヨタ自動車株式会社) 9. 5月. 1985 (09. 05. 85) (ファミリーなし)	1-31
A	J P, 8-313705, A (セイコーエプソン株式会社) 29. 11月. 1996 (29. 11. 96) (ファミリーなし)	1-31

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって目明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
23. 03. 98

国際調査報告の発送日
31.03.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
米田 健志
印
4G 8924
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)